

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85102099.0

① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 D 3/82**  
**C 08 G 77/58**

⑱ Anmeldetag: 26.02.85

⑳ Priorität: 27.02.84 DE 3407087

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.02.86 Patentblatt 86/8

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

㉓ Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V.  
Leonrodstrasse 64  
D-8000 München 19(DE)

㉔ Erfinder: Philipp, Gottfried, Dr.  
Oskar-Popp-Strasse 7  
D-8702 Kist(DE)

㉕ Erfinder: Schmidt, Haimut, Dr.  
Tilman-Riemenschneider-Strasse 15  
D-8706 Höchberg(DE)

㉖ Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al,  
Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik Dipl.-Ing. G.  
Dannenberg Dr. P. Weinhold Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.  
Schubert Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8  
D-8000 München 40(DE)

㉗ Verfahren und Lack zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen.

㉘ Zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen bringt man einen Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische Polykondensation mindestens einer Titan- oder Zirkonverbindung, mindestens eines organofunktionellen Silans und gegebenenfalls mindestens einer anorganischen Oxidkomponente, auf ein Substrat auf und härtet den erhaltenen Überzug durch Erhitzen.

0171493

VERFAHREN UND LACK ZUR HERSTELLUNG VON KRATZFESTEN BESCHICHTUNGEN

5

Zahlreiche Gegenstände müssen mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden, da ihre Kratzempfindlichkeit keinen praktischen Einsatz oder nur kurze Einsatzzeiten ermöglicht. Die bekannten kratzfesten Beschichtungsmaterialien

10 bringen zumeist keine ausreichende Verbesserung, da sie entweder nicht kratzbeständig genug sind oder aber keine ausreichende Haftung bei geeigneter Schichtdicke auf dem Substrat besitzen. Daneben sind oft lange Aushärtungszeiten erforderlich.

15

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und einen Lack zur Herstellung von Beschichtungen bereitzustellen, die hohe Kratzbeständigkeit und Haftfestigkeit auf dem Substrat bei gleichzeitig guten optischen Eigenschaften, 20 insbesondere Transparenz, aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation von 25

a) mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen Titan- oder Zirkonverbindung der Formel I

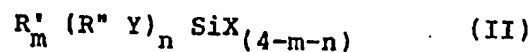
30



in der M Titan oder Zirkon bedeutet und R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden darstellt;

b) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel II

35



in der R' Alkyl oder Alkenyl bedeutet, R'' Alkylen oder Alkenylen darstellt, wobei diese Reste durch Sauerstoff-

oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe  $-NR''_2$  ( $R'' =$  Wasserstoff und/oder Alkyl) bedeutet, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe ist, m und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 haben, wobei m + n den Wert 1, 2 oder 3 hat;

und gegebenenfalls

mindestens einem im Reaktionsmedium löslichen, schwerflüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems, mit Ausnahme von Titan und Zirkon, oder mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindung eines dieser Elemente;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, und anschließende Weiterkondensation durch Zugabe mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, wobei, bezogen auf die Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 5 bis 70 Mol-% der Komponente (a), 30 bis 95 Mol-% der Komponente (b) und 0 bis 65 Mol-% der Komponente (c) verwendet worden sind,

auf ein Substrat aufbringt und härtet.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die auf diese Weise mit kratzfesten Beschichtungen versehenen Substrate und die durch Vorkondensation bzw. Weiterkondensation erhältlichen Lacke.

0171493

In den vorstehenden Formeln (I) und (II) können mehrmals vorhandene Reste R, R', R'', R''' , X bzw. Y bei einer Verbindung jeweils die gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste, wie Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylen-, Alkenylen-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl- und die substituierten Aminoester oder Amidester leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl- und Alkenylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Isobutoxy, *s*-Methoxyethoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Ethylen, Propylen, Butylen, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

30

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkylreste, Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppen.

35 Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt und Chlor besonders bevorzugt.

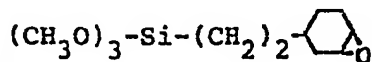
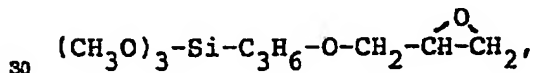
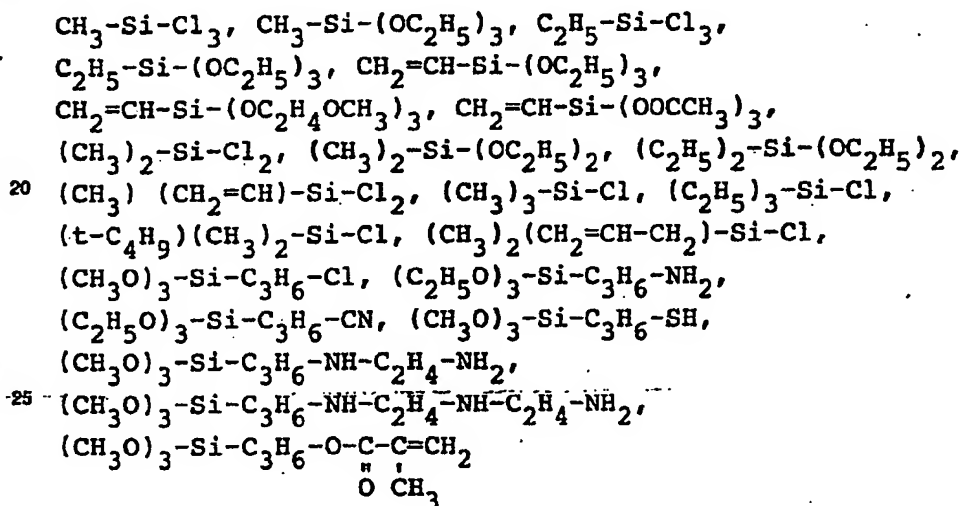
Spezielle Beispiele für Titan- oder Zirkonverbindungen

(a) sind  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ .

- $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  
 $\text{Ti}(\text{acetylacetonato})_2(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{acetylacetonato})_4$ ,  
 5  $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$  und andere Titan- oder Zirkonkomplexe  
 mit Chelatliganden, die vorzugsweise über Sauerstoff und/  
 oder Stickstoff koordiniert sind.

Bei den organofunktionellen Silanen (b) kann die Brücken-  
 10 gruppe R" gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefel-  
 atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein. Vorzugsweise  
 entstehen auf diese Art 2 bis 10 sich wiederholende Struk-  
 tureinheiten.

- 16 Spezielle Beispiele für organofunktionelle Silane (b) sind:



5 Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968).

10 Anstelle der monomeren Ausgangssilanen (b) können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa  
15 2 bis 100.

Als Komponente (c) werden im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia  
20 bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die Komponente (c) von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B, Al, Si, Sn, Pb, P, As, Sb und/oder V, wobei B, Al, Si, Sn und P besonders bevorzugt sind.

25 Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  und  $SnO_2$  besonders bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z.B. Halogenide, wie  $SiCl_4$ ,  $HSiCl_3$ ,  $SnCl_4$  und  $PCl_5$ ,  
30 und Alkoxide, wie NaOR, KOR,  $Ca(OR)_2$ ,  $Al(OR)_3$ ,  $Si(OR)_4$ ,  $Sn(OR)_4$  und  $VO(OR)_3$ , wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet.  
35 Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, wie Siliciumtetraacetat, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung des Lacks 20 bis 40 Mol-% der Komponente (a), 40 bis 80 Mol-% der Komponente (b) und höchstens 40 Mol-% der Komponente (c).

Zur Herstellung des Lacks werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Diese unterstöchiometrische Wassermenge wird vorzugsweise so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt z.B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80-prozentigem Ethanol, oder Salzhydraten, z.B.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, jedoch in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann jedoch ein mit Wasser zumindest teilweise mischbares organisches Lösungsmittel angewandt werden, z.B. ein aliphatischer Alkohol, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether, wie Dimethoxyethan, ein Ester, wie Dimethylglykolacetat, oder ein Keton, wie Aceton oder Methylethylketon. Eventuell während der Vorkondensation zugesetztes oder gebildetes Lösungsmittel wird vorzugsweise nicht abgedampft, sondern das Reaktionsgemisch wird als solches zur Weiterkondensation eingesetzt.

Als Kondensationskatalysatoren eignen sich Protonen oder Hydroxylionen abspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktions-

medium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels kann die Vorkondensation auch bei Temperaturen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erfolgen, wird jedoch auch hier vorzugsweise bei Raumtemperatur durchgeführt.

Gegebenenfalls kann man zunächst eine oder mehrere Ausgangskomponenten oder einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die restlichen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend nach dem Verfahren der Vorkondensation oder Weiterkondensation cokondensieren.

Die Vorkondensation wird soweit geführt, daß das entstehende Vorkondensat noch flüssige Konsistenz hat. Da der erhaltene Vorkondensatlack hydrolyseempfindlich ist, muß er unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden.

Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkondensats erfolgt in Gegenwart mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlich ist, vorzugsweise jedoch mit einer überstöchiometrischen Wassermenge. In einer aus praktischen Gründen bevorzugten Ausführungsform wird zur Weiterkondensation die Wassermenge eingesetzt, die zur vollständigen Hydrolyse der ursprünglich eingesetzten Ausgangskomponenten stöchiometrisch erforderlich wäre.



Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren, wobei ebenfalls flüchtige Verbindungen bevorzugt sind. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Bei der Weiterkondensation kann gegebenenfalls auch eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittel anwesend sein oder zugesetzt werden, wobei während der Vor- und Weiterkondensation gebildetes Lösungsmittel oder zur Vor- oder Weiterkondensation eventuell zugesetztes Lösungsmittel nach beendeter Weiterkondensation vorzugsweise nicht abgedampft wird.

Die Weiterkondensation erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C, vorzugsweise Raumtemperatur bis 80°C. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen des erhaltenen Lackes auf 40 bis 80°C ohne Abdampfen des Lösungsmittels eine Stabilisierung der Lackviskosität erzielt wird; d.h. die Viskosität bleibt nach erfolgter Polykondensation über längere Zeit im wesentlichen konstant.

Der Vorkondensatlack bzw. der durch Weiterkondensieren erhaltene Lack ist als solcher verwendungsfähig. Gegebenenfalls können jedoch üblich Lackadditive zugesetzt werden, z.B. organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel (Farbstoffe oder Pigmente), UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätregler oder Oxidationsinhibitoren.

Die Verarbeitung der Lacke muß innerhalb einer bestimmten Topfzeit erfolgen, die für das Weiterkondensat nach der obengenannten bevorzugten Ausführungsform z.B. mindestens etwa 1 Woche beträgt. Zur Beschichtung werden übliche Beschichtungsverfahren angewandt, z.B. das Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen.

Als Substrate eignen sich beliebige Werkstoffe, z.B. Metalle, Kunststoffe, Keramik, Glas oder Holz. Auch die Form  
5 des Substrats kann beliebig gewählt werden. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit kratzempfindlichen Kunststoffen erzielt, z.B. Polymethacrylaten, Polycarbonaten, Polystyrolen, insbesondere mit Poly(diethylenglykol-bis-allylcarbonat).

10

Die Beschichtung wird in Schichtdicken von z.B. 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis 50  $\mu\text{m}$  und insbesondere 10 bis 30  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Gegebenenfalls kann das Substrat vor  
15 Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung mit einer Haftvermittler- oder Primerschicht grundiert werden.

Der aufgetragene Lack wird anschließend ausgehärtet, indem man ihn wärmebehandelt. Zur Aushärtung genügt im allgemeinen ein einige Minuten bis 1 Stunde dauerndes Erhitzen  
20 auf eine Temperatur von 150°C, vorzugsweise 60 bis 130°C. Lediglich im Falle des Vorkondensatlackes können etwas längere Härtingszeiten erforderlich sein, z.B. bis zu 2 Stunden.

25 Der Vorkondensatlack reagiert aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit mit der Luftfeuchtigkeit und kann daher wie ein herkömmlicher lufttrocknender Lack angewandt werden.

Falls der Vorkondensatlack oder der weiterkondensierte  
30 Lack aufgrund der Verwendung entsprechender Ausgangskomponenten polymerisierbare Gruppen enthält, kann die aufgetragene Lackschicht zusätzlich auch photochemisch gehärtet werden, z.B. mit UV-Strahlen. In diesem Fall werden der Lackformulierung vorzugsweise Photoinitiatoren zugesetzt.

35

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate besitzen gute Kratzfestigkeit und Haftung zwischen Überzug und Substrat, wobei die Haftung auf Kunststoffsubstraten durch eine Primerschicht verbessert werden

kann. Die Beschichtungen sind zwischen  $-20$  und  $+70^{\circ}\text{C}$  temperaturwechselbeständig. Aufgrund der guten Klarheit und Transparenz der Überzüge eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur kratzfesten Beschichtung von optischen Kunststofflinsen, z.B. Kunststoff-Brillengläsern.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

1653 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 684 g Tetraethyltitanat werden in 1500 ml wasserfreiem Ethanol zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird mit 200 ml wasserfreier ethanolischer 1 N Salzsäure versetzt und 120 Minuten weiter unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 30, 60 und 90 Minuten weitere 200 ml wasserfreie ethanolische 1 N Salzsäure zugegeben werden. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei  $70^{\circ}\text{C}$  eingedampft und der Rückstand bei Raumtemperatur langsam mit 721 ml Wasser verrührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung, deren Viskosität um  $<100\%$  pro Tag steigt.

Dieser Lack wird z.B. durch Eintauchen des Substrats aufgezogen und 60 min bei  $100^{\circ}\text{C}$  gehärtet. Solche Coatings sind klar und transparent;  $\geq 20 \mu\text{m}$  dicke Coatings werden von einem Vickers-Diamanten unter 50 g Belastung nicht gekratzt.

#### Beispiel 2

1653 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 684 g Tetraethyltitanat werden mit 125 g Kieselgel, das mit 135 g 0,1 N wässriger Salzsäure beladen ist, bei Raumtemperatur 60 Minuten verrührt, mindestens aber so lange, bis bei Zugabe eines Tropfen Wassers kein Niederschlag entsteht. Anschließend wird das

Kieselgel abfiltriert. In das klare Filtrat werden bei Raumtemperatur 721 g 0,1 N wäßrige Salzsäure eingeührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung, deren Viskosität ebenfalls um <100% pro Tag zunimmt.

Unter gleichen Beschichtungs- und Härtingsbedingungen wie in Beispiel 1 werden ähnlich kratzbeständige Coatings erzielt.

10

### Beispiel 3

1181 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 457 g Tetramethoxysilan und 456 g Tetraethyltitanat werden mit 125 g Kieselgel, das mit 135 g 0,001 N wäßriger Salzsäure beladen ist, bei Raumtemperatur 60 Minuten verrührt, mindestens aber so lange, bis bei Zugabe eines Tropfen Wassers kein Niederschlag entsteht. Anschließend wird das Kieselgel abfiltriert. In das klare Filtrat werden bei Raumtemperatur 721 g 0,001 N wäßrige Salzsäure, eingeührt (Hydrolysat), danach wird bei Raumtemperatur 2 Stunden weitergerührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung, deren Viskosität um <100% pro Tag ansteigt.

Dieser Lack wird z.B. durch Eintauchen des Substrats aufgezogen und 45 Minuten bei 90°C gehärtet. Solche Coatings sind klar und transparent; >20 µm dicke Coatings auf Polycarbonat werden von einem Vickers-Diamanten unter 50 g Belastung nicht gekratzt.

### Beispiel 4

Das Hydrolysat von Beispiel 3 wird bei Raumtemperatur 2 Stunden weitergerührt, dann mit 1360 g Butanol verdünnt. Der Lack weist dann 16 Sekunden Auslaufzeit aus dem ISO-Becher auf. Die Lackviskosität steigt um <70% pro Tag.

Dieser Lack wird z.B. durch Eintauchen des Substrats aufgezogen und 45 Minuten bei 90°C gehärtet. Wenn mehrere Schichten durch Tauchlackierung aufgezogen werden, wird jede Schicht nur 10 Minuten bei 90°C angetrocknet; erst nach dem letzten Lackierungsschritt wird das Coating 45 Minuten bei 90°C gehärtet. Solche Coatings sind klar und transparent;  $\geq 15$   $\mu\text{m}$  dicke Coatings auf Poly(diethylenglykol-bis-allylcarbonat) werden von einem Vickers-Diamanten unter 50 g Belastung nicht gekratzt und weisen eine gute Haftfestigkeit auf.

#### Beispiel 5

Das Hydrolysat von Beispiel 3 wird bei 70°C unter Verwendung eines Rückflußkühlers 2 Stunden weitergerührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 1360 g Butanol verdünnt. Der Lack weist dann 34 Sekunden Auslaufzeit aus dem ISO-Becher auf. Die Lackviskosität steigt um  $\leq 3\%$  pro Tag.

Unter gleichen Beschichtungs- und Härtingsbedingungen wie in Beispiel 4 werden ähnlich kratzbeständige Coatings erzielt.

#### Beispiel 6

1181 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 457 g Tetramethoxysilan und 456 g Tetraethyltitanat werden mit 125 g Kieselgel, das mit 135 g 0,1 N wäßriger Natronlauge beladen ist, bei Raumtemperatur 60 Minuten verrührt, mindestens aber so lange, bis bei Zugabe eines Tropfen Wassers kein Niederschlag entsteht. Anschließend wird das Kieselgel abfiltriert. In das klare Filtrat werden bei Raumtemperatur 721 g Wasser eingerührt, danach wird bei 70°C unter Verwendung eines Rückflußkühlers

2 Stunden weitergerührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 1300 g Butanol verdünnt. Der Lack weist dann 35 Sekunden Auslaufzeit aus dem ISO-Becher auf. Die Lackviskosität steigt um  $\leq 5\%$  pro Tag.

Unter gleichen Beschichtungs- und Härtingsbedingungen wie in Beispiel 4 werden ähnlich kratzbeständige Coatings erzielt.

#### Beispiel 7

1181 g 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 457 g Tetramethoxysilan und 655 g Tetrapropylzirkonat werden mit 125 g Kieselgel, das mit 135 g 0,1 N wässrige Natronlauge beladen ist, bei Raumtemperatur 60 Minuten verrührt, mindestens aber so lange, bis bei Zugabe eines Tropfen Wassers kein Niederschlag entsteht. Anschließend wird das Kieselgel abfiltriert. In das klare Filtrat werden bei Raumtemperatur 721 g 0,1 N wässrige Natronlauge eingerührt, danach wird bei Raumtemperatur 2 Stunden weitergerührt. Es entsteht eine klare, deutlich viskosere Lösung, die schließlich mit 1360 g Butanol verdünnt wird. Dieser Lack weist 35 Sekunden Auslaufzeit aus dem ISO-Becher auf. Die Lackviskosität steigt um  $\leq 3\%$  pro Tag.

Unter gleichen Beschichtungs- und Härtingsbedingungen wie in Beispiel 4 werden ähnlich kratzbeständige Coatings erzielt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

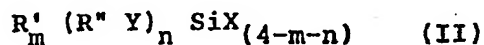
1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen,  
5 dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß man einen Lack,  
der erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkonden-  
sation von

a) mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen Titan-  
10 oder Zirkonverbindung der Formel I



in der M Titan oder Zirkon bedeutet und R Halogen, Hy-  
droxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden dar-  
15 stellt;

b) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel  
II



20 in der R' Alkyl oder Alkenyl bedeutet, R'' Alkylen oder  
Alkenylen darstellt, wobei diese Reste durch Sauer-  
stoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbro-  
chen sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alk-  
oxy, Acyloxy oder die Gruppe  $-NR'''_2$  (R''' = Wasserstoff  
25 und/oder Alkyl) bedeutet, Y Halogen oder eine gegebene-  
nenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkyl-  
carbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alk-  
oxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-,  
30 Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe ist, m und n  
den Wert 0, 1, 2 oder 3 haben, wobei m + n den Wert 1,  
2 oder 3 hat;

und gegebenenfalls

35 c) mindestens einem im Reaktionsmedium löslichen, schwer-  
flüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppen Ia  
bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Perioden-  
systems, mit Ausnahme von Titan und Zirkon, oder min-

destens einer im Reaktionsmedium löslichen, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildenden Verbindung eines dieser Elemente;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators, und anschließende Weiterkondensation durch Zugabe mindestens der Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, wobei, bezogen auf die Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 5 bis 70 Mol-% der Komponente (a), 30 bis 95 Mol-% der Komponente (b) und 0 bis 65 Mol-% der Komponente (c) verwendet worden sind,

auf ein Substrat aufbringt und härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Lacks, bezogen auf Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten, 20 bis 40 Mol-% der Komponente (a), 40 bis 80 Mol-% der Komponente (b) und höchstens 40 Mol-% der Komponente (c) verwendet worden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterkondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt worden ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorkondensation eingesetzte Wassermenge mittels feuchtigkeitshaltiger Adsorbentien, wasserhaltiger organischer Lösungsmittel oder Salzhydraten eingetragen worden ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch



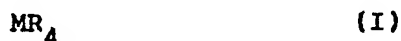
gekennzeichnet, daß man die aufgetragene Lackschicht durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis 150°C, vorzugsweise 60 bis 130°C, härtet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Lack übliche Lackadditive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler oder Oxidationsinhibitoren, einverleibt.

7. Mit einer kratzfesten Beschichtung versehene Substrate, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 6.

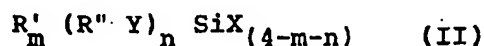
8. Lack für kratz feste Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß er erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation von

a) mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen Titan- oder Zirkonverbindung der Formel I



in der M Titan oder Zirkon bedeutet und R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden darstellt;

b) mindestens einem organofunktionellen Silan der Formel II



in der R' Alkyl oder Alkenyl bedeutet, R'' Alkylen oder Alkenylen darstellt, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die Gruppe  $-NR'''_2$  (R''' = Wasserstoff und/oder Alkyl) bedeutet, Y Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkyl-

carbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-,  
Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-,  
5 Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe  
ist, m und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 haben, wobei  
m + n den Wert 1, 2 oder 3 hat;  
und gegebenenfalls

10 c) mindestens einem im Reaktionsmedium löslichen, schwer-  
flüchtigen Oxid eines Elementes der Hauptgruppen  
Ia bis Va oder der Nebengruppe IVb oder Vb des Perio-  
densystems, mit Ausnahme von Titan und Zirkon, oder  
mindestens einer im Reaktionsmedium löslichen, unter  
15 den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid  
bildenden Verbindung eines dieser Elemente;

mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständi-  
gen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiome-  
20 trisch erforderlichen Menge, gegebenenfalls in Gegen-  
wart eines Kondensationskatalysators, wobei, bezogen  
auf die Gesamt-Molzahl der Ausgangskomponenten 5 bis  
70 Mol-% der Komponente (a), 30 bis 95 Mol-% der Kom-  
ponente (b) und 0 bis 65 Mol-% der Komponente (c) ver-  
25 wendet worden sind.

9. Lack nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er  
durch Zugabe mindestens der Wassermenge, die zur Hydro-  
lyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforder-  
30 lich ist, sowie gegebenenfalls eines Kondensations-  
katalysators weiterkondensiert worden ist.

10. Lack nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß er übliche Lackadditive, wie organische Verdünnungs-  
35 mittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren,  
Füllstoffe, Viskositätsregler oder Oxidationsinhibitoren  
enthält.

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 85102099.0

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 D 3/82**  
**C 08 G 77/58**

(22) Anmeldetag: 26.02.85

(30) Priorität: 27.02.84 DE 3407087

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 19.02.86 Patentblatt 86/8

(86) Veröffentlichungstag des später  
 veröffentlichten Recherchenberichts: 13.05.87

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
 angewandten Forschung e.V.  
 Leonrodstrasse 54  
 D-8000 München 19(DE)

(72) Erfinder: Philipp, Gottfried, Dr.  
 Oskar-Popp-Strasse 7  
 D-8702 Kist(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Helmut, Dr.  
 Tilman-Riemenschneider-Strasse 15  
 D-8706 Höchberg(DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al,  
 Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik Dipl.-Ing. G.  
 Dannenberg Dr. P. Weinhold Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.  
 Schubert Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8  
 D-8000 München 40(DE)

(54) Verfahren und Lack zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen.

(57) Zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen bringt  
 man einen Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische  
 Polykondensation mindestens einer Titan- oder Zirkonver-  
 bindung, mindestens eines organofunktionellen Silans und  
 gegebenenfalls mindestens einer anorganischen Oxi-  
 dkomponente, auf ein Substrat auf und härtet den erhaltenen  
 Überzug durch Erhitzen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0171493

Nummer der Anmeldung

EP 85 10 2099

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	GB-A-2 068 010 (NIPPON SHEET GLASS) * Patentansprüche 1,3; Seite 2; Seite 3, Zeilen 109-114; Seite 4, Zeilen 44-53; Seite 10, Beispiel 18 *	1,8	C 09 D 3/82 C 08 G 77/58
X	FR-A-2 413 415 (FRAUNHOFER) * Patentansprüche 1,3,9,10,12-18; Seite 1, Zeilen 35-38; Seite 2, Zeilen 1-8; Seite 6, Zeilen 7-14; Seite 7, Zeilen 21-29; Seite 8, Zeilen 4-16; Seite 9, Zeilen 11-37 *	1	
X	FR-A-2 287 489 (MMM) * Patentansprüche 1-4; Seite 2, Zeilen 29-39; Seite 4, Zeilen 16-20; Seite 6, Zeilen 16-33 *	1	
A	EP-A-O 011 209 (BAYER) * Patentanspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 D C 08 G
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-01-1987	Prüfer DEPIJPER R.D.C.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			